

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-033496

(43)Date of publication of application : 03.02.1995

(51)Int.CI.

C04B 24/26  
// C04B103:40

(21)Application number : 05-203774

(71)Applicant : TOHO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.1993

(72)Inventor : NAKAMURA YOSHINOBU  
OSHIMA NOBUO  
TANAKA AKIRA  
MIYAUCHI HARUYOSHI  
AMETANI TOSHIHIKO

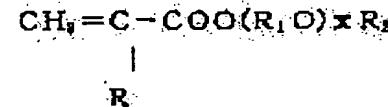
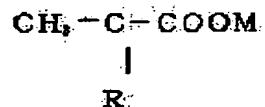
## (54) CEMENT DISPERSING AGENT COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To attain low foaming property, dispersibility and durability at a low cost by copolymerizing a prescribed compound and such a compound made of ethylene oxide or the like so as to be main components as a water soluble copolymer.

**CONSTITUTION:** A compound (A) expressed by a formula I (R is H or methyl, M is univalent alkali metal or the like) is obtained by selecting from compounds. A compound (B) expressed by a formula II (R is H or methyl, R<sub>1</sub> is ethyl or the like, R<sub>2</sub> is H or the like, (x) is 5–30) is obtained by selecting from another compounds.

Next, a compound (C) is obtained by the addition of ethylene oxide and/or propylene oxide to the amide of polyalkylene polyamine, made by allowing 1mol polyalkylene polyamine to react with 0.5–0.9mol dicarboxylic acid and 0.2–1.0mol acrylic acid or methacrylic acid, by 0–4mol per an amino acid residue of polyalkylene polyamine of the raw material. Next, a cement dispersing agent composition is produced by copolymerizing A, B and C in the ratio of (100–40):(500–800):(100–400).



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3235002

[Date of registration] 28.09.2001

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3235002号  
(P3235002)

(45)発行日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(24)登録日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(51)Int.Cl.  
C 0 4 B 24/26  
B 0 1 F 17/00  
C 0 8 F 290/06  
// C 0 4 B 103:40

識別記号

F I  
C 0 4 B 24/26  
B 0 1 F 17/00  
C 0 8 F 290/06  
C 0 4 B 103:40

F

請求項の数1(全7頁)

(21)出願番号 特願平5-203774  
(22)出願日 平成5年7月27日 (1993.7.27)  
(65)公開番号 特開平7-33496  
(43)公開日 平成7年2月3日 (1995.2.3)  
(45)審査請求日 平成10年12月16日 (1998.12.16)

(73)特許権者 000221797  
東邦化学工業株式会社  
東京都中央区明石町6番4号  
(72)発明者 中村 好伸  
千葉県船橋市咲ヶ丘 1-16-3  
(72)発明者 大島 宣夫  
東京都江東区南砂 2-3-8-1117  
(72)発明者 田中 明  
東京都清瀬市松山 3-21-4  
(72)発明者 宮内 治義  
東京都足立区西新井 3-16-24-302  
(72)発明者 雨谷 俊彦  
神奈川県横浜市磯子区丸山 1-33-2  
-301

審査官 平塚 政宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セメント分散剤

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】(化合物I)

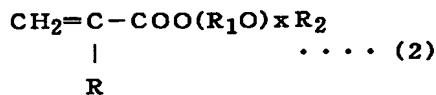
一般式(1)にて示される化合物



(但しRは水素原子、又はメチル基、Mは一価のアルカリ金属、アンモニウム、アルカノールアンモニウム)

(化合物II)

一般式(2)にて示される化合物



2

(但しRは水素原子、又はメチル基、R<sub>1</sub>はエチレン又は  
/及びプロピレン基、ブチレン基、R<sub>2</sub>は水素又はメチ  
ル基、xは5~30の整数)

(化合物III)

下記にて表される化合物

ポリアルキレンポリアミン1モルに、二塩基酸0.5~  
0.9モル、アクリル酸又はメタクリル酸0.2~1.0  
モルを反応せしめたポリアルキレンポリアミンのアマイ  
ドにエチレンオキサイド又は/及びプロピレンオキサイ  
ドを、原料ポリアルキレンポリアミンのアミノ基残基1  
個当たり0~4モル付加せしめた化合物

... (3)

とを重量部で(化合物I)10~40:(化合物II)50  
~80:(化合物III)10~40(但し合計が100と  
なる)の割合で共重合した水溶性共重合体を主成分とす

10

るセメント分散剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はセメント混和剤用の分散剤、更に詳しくは効果の持続性に優れかつ低起泡性で分散力に優れたセメント分散剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術と課題】従来セメント分散剤としてはポリナフタリンスルホネート、ポリメラミンスルホネート、リグニンスルホネートなどが使用されて来たが、これらの化合物は分散効果が不十分であるばかりでなく、効果の持続性即ちスランプロスに問題があり、業界の大きな問題となって来た。

【0003】このような問題点を解決するためにポリカルボン酸系の分散剤が提案されるようになり、たとえば、特公昭58-38380の如くポリエチレングリコールモノアリルエーテルとポリオキシエチレンポリオキシプロビレングリコールマレイン酸エステル、又はマレイン酸のアルカリ金属塩、及び(メタ)アクリル酸のアルコールエステルなどの共重合体、特開昭62-216950の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロビレン)グリコールエステル、(メタ)アクリル(アルキレン又はヒドロキシアルキレン)スルホン酸塩、(メタ)アクリル酸塩などの共重合体、特開平1-226757の如く(メタ)アクリル酸塩、(メタ)アクリルスルホン酸塩、ポリエチレングリコール(アルキルエーテル)又はポリプロピレングリコール(アルキルエーテル)の共重合体、特公平2-40623の如く(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸塩、アクリロニトリル又はアクリル酸エステル又はスチレンの共重合体、特開昭62-30648の如く(メタ)アクリル酸アミドアルキルスルホネート、(メタ)アクリル酸塩、アクリロニトリル又はアクリル酸エステル又はスチレンの共重合体、特開昭62-212253及び特開昭62-212252の如く(メタ)アクリル酸アルキル(ヒドロキシアルキル)スルホネート、(メタ)アクリル酸塩、アクリロニトリル又はアクリル酸エステル又はスチレンの共重合体、特開昭59-162157の如く(メチル又はフェニル)アクリル酸のポリオキシエチレン又はポリオキシプロビレングリコールのエステル、(メタ)アクリル酸塩又はそのエステルの共重合体、特開昭59-195565の如く(メチル)アクリル酸又はアミドのポリオキシエチレン又はポリオキシプロビレングリコールのエステル(エーテル)、(メタ)アクリル酸塩の共重合体などがあるが、いずれも製品の安定性、分散性能、低起泡性、経済性などを全て満足するものではなく、業界の大きな課題となってきた。本発明者らはかかる従来のセメント分散剤の問題点を解決すべく鋭意研究の結果、本発明に到達したものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は新規なセ

メント分散剤として、

(化合物I)

一般式(1)にて示される化合物

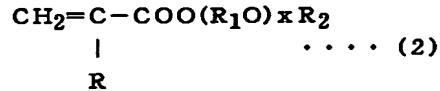


(但しRは水素原子、又はメチル基、Mは一価のアルカリ金属、アンモニウム、アルカノールアンモニウム)

及び

(化合物II)

一般式(2)にて示される化合物



(但しRは水素原子、又はメチル基、R<sub>1</sub>はエチレン又はプロピレン基、ブチレン基、R<sub>2</sub>は水素又はメチル基、xは5~30の整数)

及び

(化合物III)

下記にて表される化合物(3)

ポリアルキレンポリアミン1モルに、二塩基酸0.5~0.9モル、アクリル酸又はメタクリル酸0.2~1.0モルを反応せしめたポリアルキレンポリアミンのアマイドにエチレンオキサイド又は/及びプロピレンオキサイドを、原料ポリアルキレンポリアミンのアミノ基残基1個当たり0~4モル付加せしめた化合物。

... (3)

30 とを重量部で(化合物I)10~40:(化合物II)50~80:(化合物III)10~40(但し合計が100となる)の割合で共重合した水溶性共重合体を主成分とするセメント分散剤を提案するものである。

【0005】本発明において使用される一般式(1)に示される化合物はアクリル酸、メタアクリル酸のナトリウム、カリウム、アンモニウム、モノ又はジ又はトリエタノールアミン塩を挙げることができるが性能及び経済性的面からはナトリウム及びトリエタノールアミンが好ましい。

40 【0006】本発明において使用される一般式(2)に示される化合物は式に示される如く、公知の方法によって得られる物で、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートを挙げることが出来、アクリル酸又はメタクリル酸にエチレンオキサイド又は/及びプロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドを5~30モル付加することによって、あるいはメタノールにエチレンオキサイド又は/及びプロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドを5~30モル付加した後アクリル酸又はメタクリル酸とエステル化することによって得られるが、性能上エ

5

チレンオキサイドを8~15モル付加させたポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0007】化合物(3)に示されるポリアルキレンポリアミンの例としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジブロビレントリアミン、トリブロビレンテトラミン、テトラブロビレンペニタミン類及びこれらの混合物であり、二塩基酸としてはマロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、及びこれらの混合物である。本化合物は従来公知の技術を応用することで得られるが性能面よりポリアルキレンポリアミンはジエチレントリアミン又はトリエチレンテトラミンが良く、二塩基酸としてはアジピン酸が好ましい。

【0008】二塩基酸とアクリル酸又はメタクリル酸の合計1モル(但し、二塩基酸1モルに対しアクリル酸又はメタクリル酸は1/2モルに相当するものとして)に対しポリアルキレンポリアミンの割合は0.03~0.1モル過剰が好ましい範囲である。これはポリアマイドポリアミンのゲル体の生成を抑えるために有効である。二塩基酸とアクリル酸又はメタクリル酸の割合は二塩基酸0.5~0.9モルに対してアクリル酸又はメタクリル酸0.2~1.0モルの割合である。エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドの付加モル数は原料ポリアルキレンポリアミンのアミノ基残基に対して0~4モルであり、好ましくはエチレンオキサイド1~2モルである。一般式(1)及び一般式(2)及び化合物(3)で表される化合物を使用して水溶性共重合体を得る方法については従来公知の技術を応用することで容易に得ることができるものである。

【0009】かくして得られた本発明のセメント分散剤は安定した水溶液で、分散性に優れ、スランプロスが少なく、製造の上でも反応が単純で原料も比較的安価である。また低起泡性であるので泡の持ち込みは少ないが、

6

場合によってはエーテル系、エステル系、シリコーン系等の一般に知られている消泡剤等を加えても良い。更に本発明のセメント分散剤は他の一般に知られているセメント分散剤との併用もしくは混合使用も可能である。

【0010】本発明のセメント分散剤はセメントに対し通常0.05~2%使用される。使用する方法は普通一般に行われているセメント分散剤の場合と同じであり、セメント混練時に原液添加するか、予め混練水に希釈して添加する。あるいはコンクリート又はモルタルを練り混ぜた後に添加し再度均一に混練しても良い。

【0011】

【実施例】次に本発明を実施例で説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【化合物(3)の合成】

ジエチレントリアミン107.3g(1.04モル)、アジピン酸87.7g(0.6モル)、メタクリル酸68.8g(0.8モル)、及び重合禁止剤としてハイドロキノンメチルエーテル0.5gを攪拌機、温度計、コンデンサー付きトラップを付けたフラスコに仕込み、窒素ガスを吹きこみながら150~170°Cに加熱し、約4時間反応させ酸価20.5を示したときに反応を停止した。溜出物36gと共に反応生成物として常温で黄褐色半固体の生成物228gを得た。この生成物179g(0.78モル)を1リットルの攪拌器付き実験用オートクレーブ中に仕込み、水393gで溶解した。窒素ガスで空気を置換した後50~80°Cでエチレンオキサイド83g(原料ポリアルキレンポリアミンのアミノ基残基に対し1.8モル)を逐次導入し付加反応を行った。反応終了後35°Cに冷却し、黄褐色粘稠液体655g(固形分40%)の化合物Aを得た。本品については実施例1の合成に使用する。以下同様にして表1の化合物B~Fを合成し、実施例2~9の合成に使用した。

【0012】

【表1】

表1 化合物(3)A~Fの合成例

化合物 原料名	合成モル比					
	A	B	C	D	E	F
D E T A * 1	<u>1.04</u>	1.0	1.0	1.0		1.0
T E T A * 2					1.0	
アジピン酸	<u>0.6</u>	0.6	<u>0.6</u>	0.5	0.5	0.7
アクリル酸		0.7	1.0		0.8	
メタクリル酸	<u>0.8</u>			0.8		0.5
E O * 3	<u>1.8</u>	1.0	2.0		5.0	2.0
P O * 4				1.0	1.0	

## 【0013】

\*1: ジエチレントリアミン

\*2: トリエチレンテトラミン

\*3: エチレンオキサイド

\*4: プロピレンオキサイド

## 【0014】〔実施例1の合成〕

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却器付き四つ口フラスコに、水148gを仕込み攪拌しながら

ながらフラスコ内を窒素置換し、窒素雰囲気中で90°C

まで加熱した。次いで化合物A 50g、ポリエチレン 30 リコールモノメタクリレート(エチレンオキサイド付加

モル数、8モル)60g、メタクリル酸16gの混合物とチオグリコール酸アンモニウム50%水溶液4g、過硫酸アンモニウム5%液40gを95°Cにて120分かけて添加した。更に同温で4時間攪拌重合を行い、反応を終了させた後60°Cに冷却して25%苛性ソーダ29gで中和し、本発明の実施例1の共重合物347gを得た。以下同様にして表2記載の実施例2~9の共重合物を得た。

## 【0015】

【表2】

表2 実施例1~9の共重合物合成例

共重合物 化合物	実施例共重合物								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
一般式(1)									
A酸Na *1		20	25	20			25	20	
MA酸Na *2	20					20			20
MA酸TEA *3					25				
一般式(2)									
PMA-5 *4								60	
PMA-8 *4	60	60	50	65	50				
PMA-22 *4							50		
MPMA-9 *5						60			65
化合物(3)									
A	20						25		15
B		20			25				
C			25						
D				15					
E								20	
F						20			

表2中の数字は選択した化合物の重量%を表す。但し、アクリル酸及びメタアクリル酸については、そのナトリウム塩又は、トリエタノールアミン塩としての重量%で表す。又、化合物(3)については、固形分の重量%で表す。

## 【0016】

\*1:アクリル酸Na塩

\*2:メタクリル酸Na塩

\*3:メタクリル酸トリエタノールアミン塩

\*4:ポリエチレングリコールメタクリレート

数字は酸化エチレン付加モル数

\*5:メトキシポリエチレングリコールメタクリレート

数字は酸化エチレン付加モル数

## 40 【0017】[比較例]

化合物(3)を含まない比較共重合物として、実施例1

と同様な合成方法により表3記載の比較例1~3を得た。

【表3】

11

12

表3 比較例1～3の共重合物合成例

比較例No.	1	2	3
アクリル酸ソーダ	40		
メタクリル酸ソーダ		30	40
PMA-8	60	70	
MPMA-9			60

表3中の数字は選択した化合物の重量%を表す。

\* \* 【0018】〔セメント分散試験〕

セメント 普通ポルトランドセメント(比重3.17) 320 Kg/m<sup>3</sup>細骨剤 川砂 (比重2.56) 867 Kg/m<sup>3</sup>粗骨剤 川砂利 (比重2.58) 947 Kg/m<sup>3</sup>水 176 Kg/m<sup>3</sup>

の配合割合でコンクリートを調整した場合のスランプが  
18 cmとなるように共重合物合成例で得た1～9の共  
重合物の添加量を求め、その時の空気量、スランプ、圧  
縮強度、及びその強度変化について測定した。なお、空  
気量はJIS A1116、スランプはJIS A11

01、圧縮強度はJIS A1108の方法に準じて測  
定した。表4に実施例の結果と比較例の結果を示した。

【0019】

【表4】

表4 実施例と比較例

実 施 例	添加量 (対セメント) (%)	空 気 量 (%)			スランプ (cm)			圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	
		経過時間			経過時間			経過日数	
		直後	60分	90分	直後	60分	90分	7日	28日
1	0.12	4.3	4.2	4.0	18.6	18.3	18.0	233	358
2	0.12	4.1	4.0	3.8	18.5	18.4	17.9	238	356
3	0.12	4.3	4.2	3.9	18.2	18.0	17.7	233	350
4	0.12	4.0	3.9	3.8	18.0	17.4	17.0	237	352
5	0.12	4.2	4.0	4.0	18.3	17.9	17.5	232	351
6	0.12	4.5	4.3	4.1	17.8	17.5	17.3	236	357
7	0.12	4.1	4.0	3.9	17.6	17.5	17.2	230	349
8	0.12	4.3	4.2	3.9	17.9	17.6	17.4	234	251
9	0.12	4.2	4.0	4.0	18.7	18.4	18.0	239	360
<b>比較例</b>									
1	0.12	4.5	4.9	5.4	17.2	16.8	16.3	230	348
2	0.12	4.3	5.1	5.6	17.0	16.7	16.1	231	350
3	0.12	4.6	5.3	5.8	17.1	16.8	16.4	232	352

【0020】比較例1～3は、分散性は良好であるが、経過時間によって空気量が増える傾向にあり、又比較例2は浮き水が顕著であった。表4から明らかのように本発明品は初期流動性に優れており、更に経時安定性即ちスランブロスが著しく小さい、極めて優れたセメント用分散剤といえる。

## \* 【0021】

【発明の効果】本発明に係わる化合物I、II、IIIを規定の割合で共重合し得られる本発明セメント分散剤は、コンクリート混練時に添加することにより初期流動性に優れ、経時安定性即ちスランブロスが著しく小さい、極めて優れた効果を示す。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 24/26

B01F 17/00

C08F 290/06

C04B 103:40

1. JP\_3235002\_B

**CEMENT DISPERSING AGENT COMPOSITION**

**Patent number:** JP7033496  
**Publication date:** 1995-02-03  
**Inventor:** NAKAMURA YOSHINOBU; OSHIMA NOBUO; TANAKA AKIRA; MIYAUCHI HARUYOSHI; AMETANI TOSHIHIKO  
**Applicant:** TOHO CHEM IND CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C04B24/26; C04B24/00; (IPC1-7): C04B24/26; C04B103/40  
- **european:** C04B24/26K; C04B24/26N  
**Application number:** JP19930203774 19930727  
**Priority number(s):** JP19930203774 19930727

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP7033496**

PURPOSE: To attain low foaming property, dispersibility and durability at a low cost by copolymerizing a prescribed compound and such a compound made of ethylene oxide or the like so as to be main components as a water soluble copolymer. CONSTITUTION: A compound (A) expressed by a formula I (R is H or methyl, M is univalent alkali metal or the like) is obtained by selecting from compounds. A compound (B) expressed by a formula II (R is H or methyl, R1 is ethyl or the like, R2 is H or the like, (x) is 5-30) is obtained by selecting from another compounds. Next, a compound (C) is obtained by the addition of ethylene oxide and/or propylene oxide to the amide of polyalkylene polyamine, made by allowing 1mol polyalkylene polyamine to react with 0.5-0.9mol dicarboxylic acid and 0.2-1.0mol acrylic acid or methacrylic acid, by 0-4mol per an amino acid residue of polyalkylene polyamine of the raw material. Next, a cement dispersing agent composition is produced by copolymerizing A, B and C in the ratio of (100-40):(500-800):(100-400).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

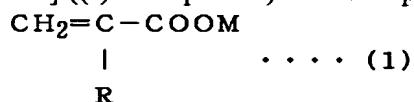
---

**CLAIMS**

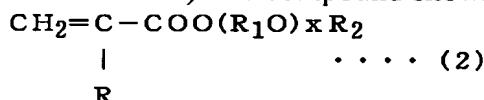
---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] ((I) Compound) The compound shown by the general formula (1)



(However, R a hydrogen atom or a methyl group, and M the alkali metal of monovalence, ammonium, alkanol ammonium) The compound shown by the general formula (2) (compound II)



however, R -- a hydrogen atom or a methyl group, and R1 -- ethylene or/and a propylene radical -- A butylene radical and R2 hydrogen or a methyl group, and x to one mol of compound polyalkylene polyamine expressed with the integer (compound III) following of 5-30 To AMAIDO of the polyalkylene polyamine to which 0.5-0.9 mols of dibasic acids, an acrylic acid, or 0.2-1.0 mols of methacrylic acids were made to react, ethyleneoxide or/and propylene oxide Compound made to add 0-4 mols per amino-group residue of raw material polyalkylene polyamine .... It is (3) at the weight section 10(compound I) -40: (compound II)50-80:(compound III)10-40 (however, the sum total with 100) The cement dispersing agent which uses the water-soluble copolymer copolymerized at a becoming rate as a principal component.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the dispersant for cement admixture, and the cement dispersing agent which was excellent in the durability of effectiveness in more detail, and was excellent in dispersion force with low foamability.

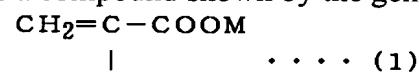
[0002]

[Description of the Prior Art] Although poly naphthalene sulfonate, poly melamine sulfonate, lignin sulfonate, etc. have been conventionally used as a cement dispersing agent, these compounds have a problem, the durability, i.e., the slump loss, of effectiveness, and a dispersion effect is not only inadequate, but they have posed a big problem of the industry.

[0003] In order to solve such a trouble, the dispersant of a polycarboxylic acid system comes to be proposed. For example Like JP,58-38380,B, polyethylene-glycol monoallyl ether and a polyoxyethylene polyoxy propylene glycol maleate, Or copolymers, such as an alkali-metal salt of a maleic acid, and (meta) alcoholic ester of an acrylic acid, Like JP,62-216950,A (meta), the polyethylene (propylene) glycol ester of an acrylic acid, An acrylic (alkylene or hydroxy alkylene) sulfonate, (Meta) Like copolymers, such as acrylate, and JP,1-226757,A (meta), acrylate, (Meta) The copolymer of an acrylic sulfonate, a polyethylene glycol (alkyl ether), or a polypropylene glycol (alkyl ether), (Meta) Like JP,2-40623,B (meta), an acrylic-acid amide, acrylate (meta), Acrylonitrile, acrylic ester, or the copolymer of styrene, Like JP,62-30648,A (meta), acrylic-acid amide alkyl sulfonate, Acrylate, acrylonitrile, acrylic ester, or the copolymer of styrene, (Meta) Like JP,62-212253,A and JP,62-212252,A (meta), acrylic-acid alkyl (hydroxyalkyl) sulfonate, Acrylate, acrylonitrile, acrylic ester, or the copolymer of styrene, (Meta) Like JP,59-162157,A (methyl or phenyl), the polyoxyethylene of an acrylic acid, or the ester of polyoxy propylene glycol, (Meta) Although there are a polyoxyethylene of an acrylic acid or an amide or ester (ether) of polyoxy propylene glycol, a copolymer of acrylate (meta), etc. like acrylate or the copolymer of the ester, and JP,59-195565,A (methyl) There is that [ no ] with which all are satisfied of all of the stability of a product, dispersibility ability, low foamability, economical efficiency, etc., and it is becoming the big technical problem of the industry. this invention persons reach this invention wholeheartedly as a result of research that the trouble of this conventional cement dispersing agent should be solved.

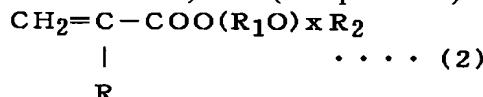
[0004]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is a compound shown by the general formula



(compound I) (1) as a new cement dispersing agent.

(However, R a hydrogen atom or a methyl group, and M the alkali metal of monovalence, ammonium, alkanol ammonium) And (compound II) the compound shown by the general formula (2)



however, R -- a hydrogen atom or a methyl group, and R1 -- ethylene or/and a propylene radical -- A butylene radical and R2 hydrogen or a methyl group, and x to one mol of compound (3) polyalkylene polyamine expressed with the integer of 5-30, and (compound III) the following To AMAIDO of the

polyalkylene polyamine to which 0.5-0.9 mols of dibasic acids, an acrylic acid, or 0.2-1.0 mols of methacrylic acids were made to react, ethyleneoxide or/and propylene oxide The compound made to add 0-4 mols per amino-group residue of raw material polyalkylene polyamine.

... The cement dispersing agent which uses as a principal component the water-soluble copolymer which copolymerized (3) by the weight section at a rate of 10:(compound I) -40:(compound II)50-80:(compound III)10-40 (however, the sum total is set to 100) is proposed.

[0005] Although the compound shown in the general formula (1) used in this invention can mention the sodium of an acrylic acid and methacrylic acid, a potassium, ammonium, monochrome, JI, or a triethanolamine salt, from the field of the engine performance and economical efficiency, sodium and its triethanolamine are desirable.

[0006] The compound shown in the general formula (2) used in this invention is an object obtained by the well-known approach, as shown in a formula. Polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate and methoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate can be mentioned. By adding ethyleneoxide or/and propylene oxide, and 5-30 mols of butylene oxide to an acrylic acid or a methacrylic acid Or although it is obtained by esterifying with an acrylic acid or a methacrylic acid after adding ethyleneoxide or/and propylene oxide, and 5-30 mols of butylene oxide to a methanol The polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate and methoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate to which 8-15 mols of engine-performance top ethyleneoxides were made to add are desirable.

[0007] As an example of the polyalkylene polyamine shown in a compound (3), it is diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, pentaethylenhexamine, dipropylenetriamine, a tripropylene tetramine, tetrapropylene pentamine, and such mixture, and they are a malonic acid, a succinic acid, a fumaric acid, a maleic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, an azelaic acid, sebacic acid, and such mixture as a dibasic acid. Although this compound is obtained by applying a well-known technique conventionally, polyalkylene polyamine has diethylenetriamine or good triethylenetetramine, and its adipic acid is more desirable than an engine-performance side as a dibasic acid.

[0008] the rate of polyalkylene polyamine is range where 0.03-0.1 overmol is desirable to a total of one mol of a dibasic acid, an acrylic acid, or a methacrylic acid as that by which an acrylic acid or a methacrylic acid is equivalent to 1/2 mol to one mol of dibasic acids however. This is effective in order to suppress generation of the gel object of poly AMAIDO polyamine. The rate of a dibasic acid, an acrylic acid, or a methacrylic acid is a rate of an acrylic acid or 0.2-1.0 mols of methacrylic acids to 0.5-0.9 mols of dibasic acids. The number of addition mols of ethyleneoxide and propylene oxide is 0-4 mols to the amino-group residue of raw material polyalkylene polyamine, and is 1-2 mols of ethyleneoxides preferably. About the approach of obtaining a water-soluble copolymer using the compound expressed with a general formula (1), a general formula (2), and a compound (3), it can obtain easily by applying a well-known technique conventionally.

[0009] It excels in dispersibility and there is little slump loss, also on manufacture, it is the stable water solution and its raw material is [ the cement dispersing agent of this invention obtained in this way has a simple reaction and ] also comparatively cheap. Moreover, although there is little drag-in of a bubble since it is low foamability, the defoaming agent generally [ an ether system, an ester system, a silicon system, etc. ] known depending on the case may be added. Furthermore, other concomitant use with the cement dispersing agent generally known or mixed use are also possible for the cement dispersing agent of this invention.

[0010] The cement dispersing agent of this invention is usually used 0.05 to 2% to cement. The approach of using it is the same as the case of the cement dispersing agent usually performed generally, and carries out undiluted solution addition at the time of cement kneading, or is beforehand diluted and added in kneading water. Or it may add, after kneading concrete or mortar, and you may knead to homogeneity again.

[0011]

[Example] Next, although an example explains this invention, this invention is not limited to these.

[Composition of a compound (3)]

The reaction was suspended, when heated at 150-170 degrees C, it was made to react for about 4 hours and the acid number 20.5 was shown, having taught hydroquinone methyl ether 0.5g to the agitator, the thermometer, and the flask that attached the trap with a capacitor as diethylenetriamine 107.3g (1.04 mols), 87.7g (0.6 mols) of adipic acids, 68.8g (0.8 mols) of methacrylic acids, and polymerization inhibitor, and blowing nitrogen gas. 228g of products of a yellowish-brown-color semisolid was obtained in ordinary temperature as a resultant with 36g of distillates. 179g (0.78 mols) of this product was taught into the 1L autoclave for the experiment with a stirrer, and it dissolved by 393g of water. After nitrogen gas permuted air, ethyleneoxide 83g (it is 1.8 mols to the amino-group residue of raw material polyalkylene polyamine)

was serially introduced at 50-80 degrees C, and the addition reaction was performed. It cooled at 35 degrees C after reaction termination, and the compound A of 655g of yellowish-brown-color viscous liquid (40% of solid content) was obtained. About this article, it is used for composition of an example 1. Compound B-F of Table 1 was compounded like the following, and it was used for composition of examples 2-9.

[0012]

表1 化合物(3)A～Fの合成例

化合物 原料名	合成モル比					
	A	B	C	D	E	F
D E T A * 1	<u>1.04</u>	1.0	1.0	1.0		1.0
T E T A * 2					1.0	
アジピン酸	<u>0.6</u>	0.6	<u>0.6</u>	0.5	0.5	0.7
アクリル酸		0.7	1.0		0.8	
メタクリル酸	<u>0.8</u>			0.8		0.5
E O * 3	<u>1.8</u>	1.0	2.0		5.0	2.0
P O * 4				1.0	1.0	

[Table 1]

[0013]

\*1: Diethylenetriamine \*2 : triethylenetetramine \*3:ethyleneoxide \*4:propylene oxide [0014] [Composition of an example 1]

The nitrogen purge of the inside of a flask was carried out preparing and agitating 148g of water in a thermometer, an agitator, a dropping funnel, nitrogen installation tubing, and a 4 opening flask with a reflux condenser, and it heated to 90 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. Subsequently, 50g [ of compound A ] and polyethylene-glycol-monomethacrylate (number of ethyleneoxide addition mols, eight mols) 60g, the mixture of 16g of methacrylic acids, 4g of thioglycolic acid ammonium 50% water solutions, and 40g of persulfuric acid ammonium 5% liquid were added over 120 minutes at 95 degrees C. Furthermore, the churning polymerization was performed by this \*\* for 4 hours, after terminating a reaction, it cooled at 60 degrees C and 29g of caustic alkali of sodium neutralized 25%, and 347g of copolymerization objects of the example 1 of this invention was obtained. The copolymerization object of the examples 2-9 given in Table 2 was obtained like the following.

[0015]

[Table 2]

表 2 実施例 1~9 の共重合物合成例

共重合物 化合物	実 施 例 共 重 合 物								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
一般式(1)									
A 酸 Na *1		20	25	20			25	20	
MA 酸 Na *2	20					20			20
MA 酸 TEA *3					25				
一般式(2)									
PMA - 5 *4								60	
PMA - 8 *4	60	60	50	65	50				
PMA - 22 *4							50		
MPMA - 9 *5						60			65
化合物(3)									
A	20						25		15
B		20			25				
C			25						
D				15					
E								20	
F						20			

表 2 中の数字は選択した化合物の重量%を表す。但し、アクリル酸及びメタアクリル酸については、そのナトリウム塩又は、トリエタノールアミン塩としての重量%で表す。又、化合物(3)については、固形分の重量%で表す。

[0016]

\*1: an acrylic-acid Na salt \*2:methacrylic-acid Na salt -- a \*3:methacrylic-acid triethanolamine salt  
 \*4:polyethylene-glycol methacrylate figure -- a number of ethylene oxide addition mols \*5:methoxy polyethylene-glycol methacrylate figure -- the number of ethylene oxide addition mols [0017] [Example of a comparison] The examples 1-3 of a comparison given in Table 3 were acquired by the same synthetic approach as an example 1 as a comparison copolymerization object which does not contain a compound (3).

表3 比較例1～3の共重合物合成例

比較例 N○.	1	2	3
アクリル酸ソーダ	4 0		
メタクリル酸ソーダ		3 0	4 0
P M A - 8	6 0	7 0	
M P M A - 9			6 0

[Table 3]

The figure in Table 3 expresses weight % of the selected compound. [0018] [Cement distribution trial] Cement Ordinary portland cement (specific gravity 3.17) 320 Kg/m<sup>3</sup> Thin bone agent River sand (Specific gravity 2.56) 867 Kg/m<sup>3</sup> Rough bone agent A river gravel (Specific gravity 2.58) 947 Kg/m<sup>3</sup> Water The addition of the copolymerization object of 1-9 which were obtained in the example of copolymerization object composition was calculated so that the slump at the time of adjusting concrete by the blending ratio of coal of 176 Kg/m<sup>3</sup> might be set to 18cm, and it measured about the air content at that time, a slump, compressive strength, and its change on the strength. In addition, an air content is JIS. A1116 and a slump are JIS. A1101 and compressive strength are JIS. It measured according to the approach of A1108. The result of an example and the result of the example of a comparison were shown in Table 4. [0019]

表4 実施例と比較例

実 施 例	添加量 (対セメント) (%)	空 気 量 (%)			スランプ (c m)			圧縮強度 (K g / c m <sup>2</sup> )	
		経過時間			経過時間			経過日数	
		直後	60分	90分	直後	60分	90分	7日	28日
1	0.12	4.3	4.2	4.0	18.6	18.3	18.0	233	358
2	0.12	4.1	4.0	3.8	18.5	18.4	17.9	238	356
3	0.12	4.3	4.2	3.9	18.2	18.0	17.7	233	350
4	0.12	4.0	3.9	3.8	18.0	17.4	17.0	237	352
5	0.12	4.2	4.0	4.0	18.3	17.9	17.5	232	351
6	0.12	4.5	4.3	4.1	17.8	17.5	17.3	236	357
7	0.12	4.1	4.0	3.9	17.6	17.5	17.2	230	349
8	0.12	4.3	4.2	3.9	17.9	17.6	17.4	234	251
9	0.12	4.2	4.0	4.0	18.7	18.4	18.0	239	360
<b>比較例</b>									
1	0.12	4.5	4.9	5.4	17.2	16.8	16.3	230	348
2	0.12	4.3	5.1	5.6	17.0	16.7	16.1	231	350
3	0.12	4.6	5.3	5.8	17.1	16.8	16.4	232	352

[Table 4]

[0020] The examples 1-3 of a comparison were in the inclination whose air content increases by elapsed time although dispersibility is good, and the example 2 of a comparison had remarkable float water. this invention article is excellent in the initial fluidity, and can be called extremely excellent dispersant for cement with them so that clearly from Table 4. [ remarkable stability with the passage of time, i.e., slump loss, and ] [ still smaller ]

[0021] [Effect of the Invention] By adding at the time of concrete kneading, this invention cement dispersing agent which may copolymerize the compounds I, II, and III concerning this invention at a regular rate is excellent in an initial fluidity, and shows the extremely excellent effectiveness with them. [ remarkable stability with the passage of time, i.e., slump loss, and ] [ small ]

[Translation done.]